




HARDENING COMPOSITIO

Patent number: JP56000829
Publication date: 1981-01-07
Inventor: FUJIRITSUPU RUROI KAATAA; YUN KI KIMU;
MAIKURU ORIN RIRII
Applicant: DOW CORNING
Classification:
- **International:** C08G77/50; C08L83/14
- **European:** C07F7/08H; C07F7/12; C08G77/48B; C08L83/14
Application number: JP19800060010 19800508
Priority number(s): US19760647473 19760108

Also published as:

 US4100136 (A1)
 US4057566 (A1)
 JP52085123 (A)
 GB1575416 (A)
 FR2337731 (A1)

[more >>](#)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP56000829

Abstract of corresponding document: **US4057566**

Fluorocarbon siloxanes of the formula ARE DISCLOSED. Their use as reversion resistant curing agents in curable compositions comprising reversion resistant siloxanes of the formula are also disclosed.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)
 ⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
 昭56-829

⑤ Int. Cl.³
 C 08 G 77/50
 C 08 L 83/14

識別記号

庁内整理番号
 7167-4 J
 7167-4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)1月7日

発明の数 1
 審査請求 有

(全 9 頁)

⑭ 硬化性組成物

① 特 願 昭55-60010

② 出 願 昭51(1976)11月26日

優先権主張 ② 1976年1月8日 ③ 米国(US)
 ④ 647473

⑥ 特 願 昭51-142081の分割

⑦ 発 明 者 ファリツプ・ルロイ・カーター
 アメリカ合衆国ミシガン州ミド
 ランド・コーリン1201

⑦ 発 明 者 ユン・キ・キム

アメリカ合衆国ミシガン州ミド
 ランド・ウイلمントン・ドラ
 イブ2314

⑦ 発 明 者 マイクル・オリン・リリー

アメリカ合衆国ミシガン州ミド
 ランド・ノーウイツチ17

⑧ 出 願 人 ダウ・コーニング・コーポレー
 ション

アメリカ合衆国ミシガン州ミッ
 ドランド(番地なし)

⑨ 代 理 人 弁理士 浅村皓 外2名

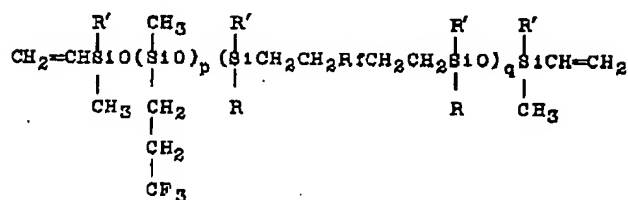
明 細 書

1. 発明の名称

硬化性組成物

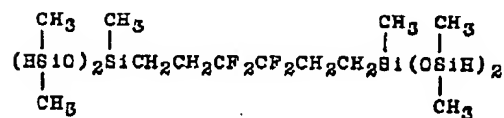
2. 特許請求の範囲

(A) 式

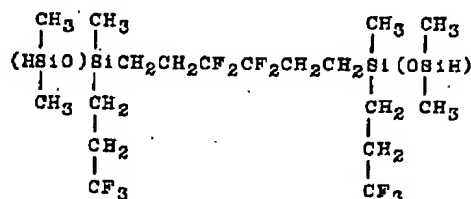


のランダム又は交互シロキサン、

(B) 式



又は



からなる硬化剤、および

(C) 有効量の白金含有触媒

の均一な混合物から本質的に成り、前記(A)中の各 R 及び R' はそれぞれメチル、フェニル、又は 3, 3, 3-トリフルオロプロピルであり、各 R'' はそれぞれ2乃至10炭素原子のパーフルオロアルキレン基、パーフルオロシクロアルキレン基、又は一つ又はそれ以上の-C-O-C-結合を含有する2乃至10炭素原子のパーフルオロアルキレン基又はパーフルオロシクロアルキレン基であり、p は0乃至2 q の値を有し、そして p が q より大きい値を有するときは、シロキサン(A)は2より多くない単位 CH₃(CF₃CH₂CH₂)SiO 単位を有

する交互共重合体のみであり、 \bar{M}_n は少なくとも5の平均値を有し、(B)の分子当り平均2.0より多い硅素結合水素原子がありそして(B)の量は組成物中各硅素結合ビニル基につき0.5乃至3.0の硅素結合水素原子が存在するような量である硬化性組成物。

5. 発明の詳細な説明

本発明は、新しいフルオロカーボンシロキサンに関し、そしてこのものを硬化剤として配合した硬化性フルオロカーボンシリコーン組成物に関する。

新しいフルオロカーボンシラン、シロキサン、及びシリコーン組成物は、Kim等の米国特許第3,542,830号及びLoree等の米国特許第3,644,774号に記載されている。Loree等の硬化シリコーン組成物は、高温の特定条件下のエラストマー弾性の損失、即ち戻り(reversion)として知られる現象に対して増大した抵抗性を示す。極端な場合には、エラストマー弾性のこの損失はエラストマーをスラップ状液体に転化させること

とができる。Loree等の硬化組成物はポリ(メチル-3,3,3-トリフルオロプロピルシロキサン)を基礎とした硬化組成物より良好な戻り抵抗性を有するが、前者の低温可撓性は後者のそれと等しくない。

新しいフルオロカーボンシロキサン及びシリコーン組成物が、Yung K. Kim及びMichael O. Rileyの「低温戻り抵抗性有機硅素重合体」と題する1975年4月28日出願の米国特許出願第572,583号に記載されており、これはキユア状態で戻り抵抗性及び改良された低温可撓性を示す。

Loree等の組成物及びKim及びRileyの組成物は、Holbrookの米国特許第3,344,160号に記載された架橋剤を含む種々の硬化剤で硬化される。しかし、ある場合には、これらの新しいフルオロカーボンシロキサン及びシリコーン組成物の戻り抵抗性は、組成物を硬化するために用いられる特定硬化剤によつて限界がある。特に、硅素結合ビニル基を含有するLoree等のある組成物が硅

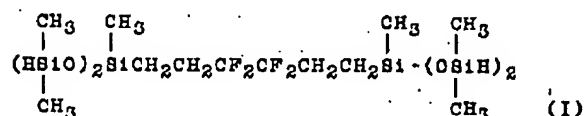
3

素結合水素原子を含有するHolbrookの架橋剤で硬化されるとき、戻り抵抗性は限定される。

本発明の目的は、硅素結合ビニル基を有するもののフルオロカーボンシロキサンを硬化するのに有用である硅素結合水素原子を有する新しいフルオロカーボンシロキサンを硬化剤として配合した硬化状態で改良された戻り抵抗性を有する硬化可能なフルオロカーボンシリコーン組成物を提供することである。

この目的は、式 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{RfCH}_2\text{CH}_2-$ を有する二価フルオロカーボン基によつて連結されている少なくとも二つの硅素結合 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 単位を含んで成る本発明のフルオロカーボンシロキサンによつて達成される。

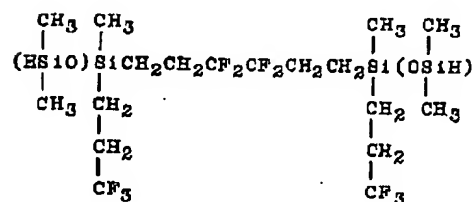
本発明の組成物に使用する硬化剤化合物は、次式(I)



5

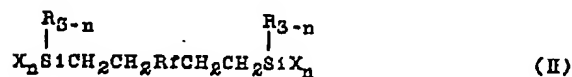
4

又は



で表わされる化合物である。

化合物(I)は、硅素結合水素原子を含有するシロキサンの調製に適したいずれの方法によつても調製することができる。好ましくは該化合物は、式



(但しXはヒドロキシ又は加水分解性基、例えばクロロであり、各nはそれぞれ1または2であり、Rはメチルまたは3,3,3-トリフルオロプロピルであり、Rfは $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 基である)のフルオロカーボンシランから調製される。該フ

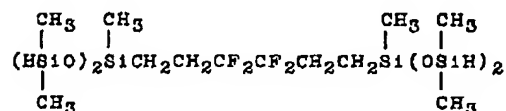
6

ルオロカーボンシラン (II) の調製は、フルオロカーボンの調製及びフルオロカーボンシランに含まれる加水分解性基、X の種類を示す Kim 等の米国特許第 3,542,830 号に記載されている。

化合物 (I) の調製の好ましい方法に於いては、X がクロロであるフルオロカーボンシラン (II) は、過剰の適したクロロヒドロシラン、例えば $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ 又は $\text{H}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}$ 又は $\text{H}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiCl}$ 又は該クロロヒドロシラン類の二つ又はそれ以上の混合物で共加水分解され、そして得られるフルオロカーボンシロキサン (I) が蒸溜によつて分離される。得られるフルオロカーボンシロキサンが充分低沸点を有する場合には、それは分別蒸溜によつて精製することができる。他の例では (I) の精製は、より揮発性の副生シロキサン類、例えば

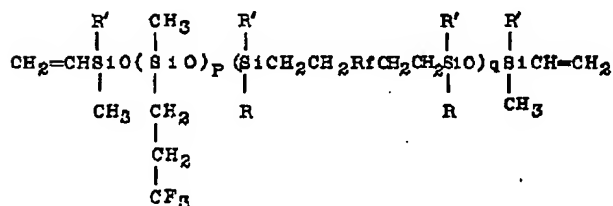
$\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ を蒸溜し、本発明のフルオロカーボンシロキサンを非蒸溜形態で残留させることによつて達成することができる。非蒸溜状態で、フルオロカーボンシロキサン (I) は実質的に

7



の高収率を確実にするためには、少なくとも 4、そして好ましくは 8 モルの $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ を $\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ の各モルと共加水分解することが必要である。大過剰のクロロヒドロシランは (II) を高収率で与える。

本発明の硬化可能な組成物は (A) 式



のランダム又は交互シロキサン

(B) 式

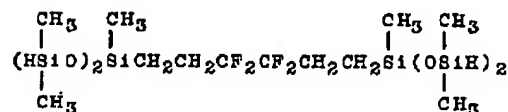
9

純粋である。しかしある場合には、例えばフルオロカーボンシラン (II) との共加水分解反応で充分過剰に適したクロロヒドロシランが用いられないときは、硅素結合 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{R}'\text{SiO}$ 基をもつ高分子量フルオロカーボンシロキサンの少量が非蒸溜状態 (I) で存在してもよい。これらの高分子量フルオロカーボンシロキサン類は、以下に記述する本発明の硬化可能な組成物用硬化剤としての化合物 (I) の効果に悪影響を与えない。

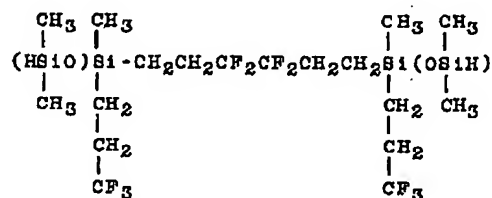
フルオロカーボンシラン中の最大数の硅素結合塩素原子が $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-$ の如き $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{R}'\text{SiO}-$ 基と置換することを確実にするために、過剰の適したクロロヒドロシラン、例えば $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ が用いられる。少なくとも 1 モル、好ましくは少なくとも 2 モルのクロロヒドロシランを、フルオロカーボンシラン (II) 中の硅素結合塩素原子各モルと共に共加水分解することが必要である。

例えば、望ましい

8



又は



からなる硬化剤、

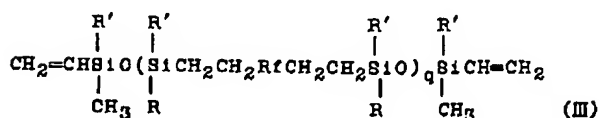
及び (C) 有効量の白金含有触媒の均一な混合物より本質的に成り、前記 (A) 中の各 R 及び R' はそれぞれメチル、フェニル又は 3, 3, 3-トリフルオロプロピルであり、各 Rf はそれぞれ 2 乃至 10 の炭素原子のパーフルオロアルキレン基、パーフルオロシクロアルキレン基、又は一つ又はそれ以上の $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 結合を含有する 2 乃至 10 の炭素原子のパーフルオロアルキレン基又はパーフ

ルオロシクロアルキレン基で、 p は 0 乃至 $2q$ の値を有し、そして p が q より大きい値を有するときシロキサン(A)は 2 より多くない隣接 $\text{CH}_3(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}$ 単位を有する交互共重合体のみであり、 q は少なくとも 5 の平均値を有し、(B)の分子当り平均 2.0 より大きい酸素結合水素原子がありそして(B)の量は組成物中各酸素結合ビニル基について 0.5 乃至 3.0 酸素結合水素原子が存在するような量である硬化可能な組成物に関する。

本発明の硬化性組成物に於いては、シロキサン(A)は式(A)によつて記載されるものである限り、Loree 等の米国特許第 3,647,740 号に記載されているシロキサン重合体又は共重合体のいずれか又は Kim 及び Riley の前記の米国特許出願第 572,583 号に記載される交互共重合体のいずれかであることができる。この Loree 等の特許及び Kim 及び Riley 特許出願は、シロキサン(A)の調製を示す。(A)の式中、 p 単位及び q 単位の配列は記述上の便宜のみであり、そして(A)中のそれらの単位の特定の配列を必須として示すと考えるべ

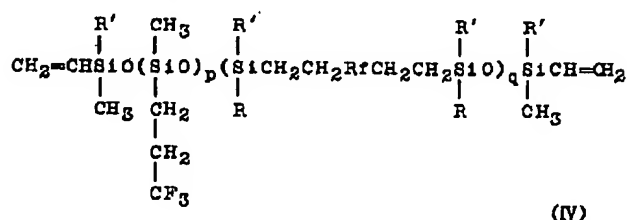
きてない。この単位の特定の配列は p の値によつて (III)、(IV) 及び (V) に示される。

p が 0 のとき、シロキサン(A)は式

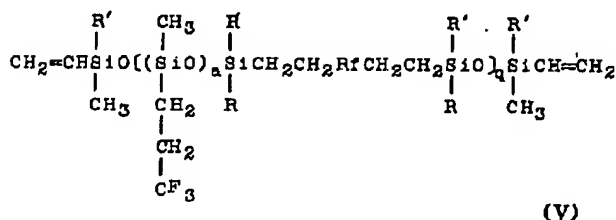


のシロキサン重合体である。

p が 0 より大きく乃至 q の値を有するとき、シロキサン(A)は式



のランダム共重合体又は式



(但し a は 0, 1 又は 2 でありそして a の平均値は 0 より多く乃至 1 である) の交互共重合体のいずれかであることができる。

本発明の目的のためのランダム共重合体は、末端ブロックシロキサン単位を除き、該ポリシロキサンのシロキサン単位をする特定順序に配列させない製造法によつて得られる重合体状ポリシロキサンである。

p が q より大きく乃至 $2q$ の値を有するときシロキサン(A)は式 (V) (但し a は 0, 1 又は 2 でありそして a の平均値は 1 より大きく乃至 2 である) の交互共重合体でなければならない。

かくして、 p が q に等しい値を有するときは、シロキサン(A)はランダム共重合体 (IV) 又は交互共

重合体 (V) のいずれかであることができるが、しかし p の値が q の値を越えるときは、シロキサン(A)は^{硬化}組成物の戻り抵抗性を保持するために交互共重合体 (V) でなければならない。勿論、シロキサン(A)は同様にシロキサン (III) 及び/又は (IV) 及び/又は (V) の混合物のいずれかであることができる。

(III)、(IV)、及び (V) 中の各 R 及び R' は、それぞれメチル、フェニル又は 3, 3, 3-トリフルオロプロピルであり、そして Rf は上記フルオロカーボンシロキサン (I) に記載した Rf 基のいずれかであることができる。好ましくは、R' はメチルでありそして Rf は 2 乃至 6 の炭素原子を有する。Rf が $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ であるシロキサン(A)は最も容易に調製されそして非常に好ましい。

白金含有触媒(C)は、酸素結合水素原子と酸素結合ビニル基との付加反応を触媒活性化するよく知られた白金含有材料のいずれかである。例えば適した白金含有触媒(C)の調製を示す Willing の米国特許第 3,419,593 号に教示されている塩化白

金属の有機ポリシロキサン溶液の如き非担持白金含有触媒が好ましい。他の通した白金含有触媒は、塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液及びSpeierの米国特許第2,823,218号に記載された塩化白金酸触媒を含む。特に有用な触媒は、有機ポリシロキサンが3,3,3-トリフルオロプロピル基をもつ前記Willingに従つて調製される白金含有触媒である。

本発明の硬化性組成物に用いられるべき白金含有触媒(C)の量は、単に該組成物を硬化するのに有効な量である。(C)の有効量は、用いられる白金含有触媒の特定の種類及び該組成物が硬化される条件に依つて変る。本発明の硬化性組成物中のシロキサン(A)各100万重量部について少なくとも1重量部の白金を与えるのに充分な(C)があるべきである。好ましくは、100万重量部シロキサン(A)当り10乃至100重量部の白金が存在すべきである。多量の白金は有害ではないが、しかし必要でありそして高価である。

本発明の硬化性組成物に用いられるべき硬化剤

15

は当業者によく知られた普通のシリカ充填剤処理剤で予備処理されるか又はその場(in situ)で処理されることができる。シロキサン(A)との相溶性の点で、本発明の組成物に用いられるこの処理補強シリカ充填剤は、3,3,3-トリフルオロプロピル基の如き硅素結合弗素含有基をもつ処理剤で最もよく処理される。

白金触媒禁止剤は、本発明の硬化性組成物の硬化を遅らせるが、しかし妨げない。ある禁止剤は、該組成物の硬化を室温で1週間又は1ヶ月の期間遅らせるが、本発明の組成物は高温で、例えば約70℃、しかし好ましくは100℃以上で短時間、例えば1時間ですべて硬化可能である。本発明の硬化性組成物に好適である白金触媒禁止剤は、米国特許第3,188,299号、第3,188,300号、第3,192,181号、第3,344,111号、第3,383,356号、第3,445,420号、第3,453,233号、第3,453,234号、第3,532,649号に記載されたもの、及びLee及びMarkoの1974年12月2日出願の米国特

17

田の量は、狭い範囲に限定される。組成物中の各硅素結合ビニル基につき0.5乃至3.0硅素結合水素原子が存在するように、該硬化性組成物中に充分な量の硬化剤(B)が存在すべきである。シロキサン(A)の硅素結合ビニル基に加えて、触媒(C)中及び硬化性シリコン組成物の周知の成分である他の成分、例えば処理充填剤中の硅素結合ビニル基が本発明の硬化性組成物に存在してよい。該組成物中の硅素結合ビニル基のすべての供給源は、81H/81-ビニル比を確立したときに考慮しなければならない。

本発明の硬化性組成物は、補強性シリカ充填剤例えば塊状シリカ、シリカエアロゲル、伸展充填剤例えば珪藻土、粉末石英、カーボンブラック、アスベスト及び炭酸カルシウム、熱安定添加剤、酸化防止剤、顔料、白金触媒禁止剤、接着促進剤及び類似のものの如き有機硅素ゴムに普通である他の成分(該成分が組成物の硬化を妨げない限り)を含むことができる。

この補強性シリカ充填剤は、未処理でもよく又

16

許出願第528,966号「白金抑制剤としてのオレフィン系シロキサン類」に記載されたものが含まれる。

本発明の硬化性組成物は、シロキサン(A)、硬化剤(B)、及び白金含有触媒(C)がいずれかの適した方法でいずれの順序でも混合されると得られる。硬化反応は、室温で(A)、(B)、及び(C)が混合されるとすぐに開始する。この硬化反応は、該組成物を室温より低い温度、例えば-20℃又はそれ以下に冷却することによつて遅らせることができる。この硬化反応は、同様に前記の白金触媒禁止剤を該硬化性組成物に混合することによつて遅らせることができる。好ましくは用いられる白金触媒禁止剤は触媒(C)及び硬化剤(B)が混合されるときに存在する。

本発明の硬化性組成物は、一包装組成物として又は多包装組成物として調製することができる。例えば、二包装組成物に於いては、第一包装はシロキサン(A)、触媒(C)及び充填剤、顔料及び添加剤を含み、そして第二包装はキュア剤(B)、禁止剤、

顔料、等を含むことができる。本発明のキュア可能な組成物は、多包装の数包装が適切な量比で混合されるときに調製される。

本発明の硬化性組成物を調製する最良の方法は、シロキサン(A)といずれかの充填剤を重合体ミキサー中又は二本ロールゴム配合ミル上で完全な混合を促進するために熱を用いて混合し、そして次に触媒(C)及びいずれかの顔料と添加剤をシロキサン(A)とシリカの冷却混合物に加えることである。シロキサン(A)及び触媒(C)から成る混合物に硬化剤(D)及びいずれかの禁止剤が次に適当な時間に加えられる。

本発明の硬化性組成物は、室温で硬化されるがしかしそれは約100℃、例えば150℃に加熱することによつて最もよく硬化される。所望のときは、該組成物の後硬化が200-250℃の高い温度で24時間までの時間行なうことができる。

本発明の硬化性組成物は、硬化状態で従来技術の硬化剤で硬化されるフルオロカーボンシロキサン組成物に比較して高温で改良された戻り抵抗性

を有する。本発明の硬化性組成物は、シーラント、カプセル化剤、成形部品、押出部品、被覆及び類似のものの如きエラストマー状材料の製造に有用である。本発明の硬化性組成物は、高性能航空機で遭遇する如き高湿及び炭化水素燃料及び油の環境下に特に有用である。

以下の参考例および実施例は単に例示でありそして特許請求の範囲に示される本発明を限定するものと考えてはならない。すべての部は重量部である。

参考例 1

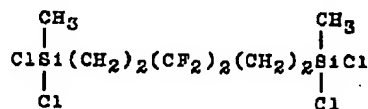
本参考例は、フルオロカーボンシラン(II) (ただしRはCH₃-であり、n=2であり、Xは塩素でありそしてRfは-CF₂CF₂-である)の調製を示す。

機械的攪拌機、リフラックスコンデンサー、熱浴、及び添加漏斗を備えた500 ml フラスコに、77.49g (0.5 モル) のCH₂=CH(CF₂)₂CH=CH₂及び0.2 ml の塩化白金酸のイソプロピルアルコールの5%溶液を仕込んだ。この添加漏斗に

19

134.52g (1.2 モル) のH(CH₃)₂SiCl₂を仕込んだ。添加漏斗中の約半分のクロロシランをフラスコに攪拌しながら2時間に亘つて加えた。温度をゆつくり70℃に上昇したが、その点で反応の開始が起つたようである。残るH(CH₃)₂SiCl₂を加えそして混合物を55℃で一夜攪拌した。得られる白色固体を乾燥トルエンに溶解しそして放散し低沸点不純物を除去した。得られる生成物は63-65℃で溶融した。

IR、¹H-NMR 及び¹⁹F-NMR スペクトル及び元素分析で以下の構造を確認した。



参考例 2

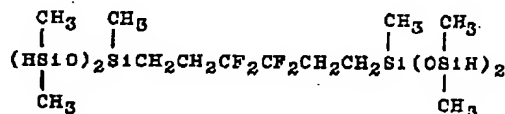
水冷コンデンサー、添加漏斗、及び機械的攪拌機を備えた1 l モートンフラスコに、179 ml の水を仕込んだ。この添加漏斗に、参考例1の40g (0.074 モル) のフルオロカーボンシランの

21

20

溶液、55.7g (0.589 モル) のH(CH₃)₂SiCl₂及び24g のトルエンを仕込んだ。この溶液を激しく攪拌した水に滴下添加した。最初に固体が沈殿した。約1時間後エマルジョンが形成した。このエマルジョンを破壊するために、トルエンと水を加えた。これに続いて飽和塩化ナトリウム溶液で数回洗酸した。最後にこのエマルジョンをガラスウール詰めブフナー漏斗を通して通過した。

有機層を分離し、中性に洗滌し、そして次にCaSO₄上で乾燥した。スピニングバンドカラム (spinning band column) ^{上の蒸留が}、18g (45%) のフルオロカーボンシロキサン

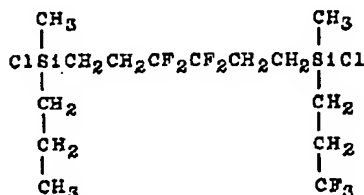


(0.25 mm Hg (33.3 パスカ) で148℃の沸点を有した)を与えた。元素分析、核磁気共鳴及び赤外スペクトルは、与えられた式に一致した。

参考例 3

22

コンデンサー、機械的攪拌機、及び添加漏斗を備えた3リットルフラスコに700mlの水、100mlのトルエン及び125g (1.5モル)の NaHCO_3 を仕込んだ。反応剤、即ち65g (0.126モル)の



及び84.3g (0.77モル)の $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ を、約200mlのトルエン中に溶解しそしてその溶液を添加漏斗に移した。このクロシラン混合物を1時間に亘つて攪拌水に加え、そして室温で約16時間攪拌した。有機層を次に分離し、飽和 NaCl 溶液で洗滌し、そして乾燥した。尹過後、生成物から揮発性物質を放散しそして36インチ (0.9m) のスピニングバンドカラム (spinning band column) を用いて蒸留した。

23

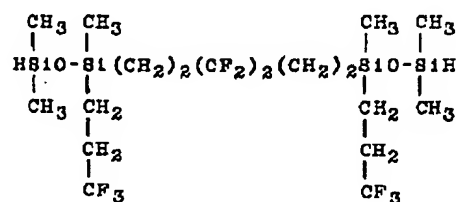
の参考例3のフルオロカーボンシロキサン) から成る硬化剤、約1.5部の白金含有触媒及び0.2部のメチルプテノール。得られる組成物は、2.0の硅素-結合水素対硅素結合ビニルの比、硬化剤の分子当り平均2.9硅素結合水素原子及び7.5mm白金を有した。

硬化剤が、4.41部の公知の $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ ($\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO} - (\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ (ただし m は約4の平均値を有する) 及び5.84部の公知の $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[\text{CH}_3(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}]$ の混合物より成ることを除いて同様にして第二の硬化性組成物(II)を調製した。得られる組成物は、約2の硅素結合水素対硅素ビニルの比、硬化剤の分子当り平均約2.9硅素結合水素及び7.5mm白金を有した。

両方の混練した、硬化可能組成物は、空気抜きし、長方形の縮粋に置き、再び空気抜きしそして4200 psi (29メガパスカル)、175°Cで20分間プレス硬化した。試験片を硬化した試料から切り、そしてエラストマー状試験片の抗

25

蒸留すると64gの清澄な液体を与え、これは86%の理論収率であつた。IR、 H^1NMR 及び F^{19}NMR スペクトル及び元素分析は、以下の構造を確認した。



実施例1

以下の成分を手動混合し、そして次に更にそれらを二本ロールゴム配合ミル上混合することによつて第一の硬化性組成物(I)を調製した。即ち、100部の式(III)のシロキサン(ただし、 R' は CH_3 であり、 R は $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ であり、 R_1 は $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ でありそして q は約17の値を有する)、10部のトリメチルシロキシ-処理型シリカ、1部のカーボンブラック、混合物(4.23部の参考例2のフルオロカーボンシロキサンと5.68部

24

張力及び伸びをASTM D-412に従つて測定した。他の試験片をポリ(テトラフルオロエチレン)フィルムの内包みに包みそしてアルミニウム箔の外包みに包んだ。各組成物の包んだ試験を別々の鉄パイプにいれそしてそれらの密閉パイプを265°Cに24時間加熱した。本発明の硬化組成物(I)の抗張力は、熱処理後1.88メガパスカル(Mpa)の初期値から0.46 Mpaに減少し、抗張力の75.5%損失であつた。相当する伸び値は380%から20.5%に減少し、伸びの46.1%損失であつた。組成物(II)の抗張力は1.72 Mpaの初期値から0.10 Mpaに減少し、抗張力の94.2%損失であつた。相当する伸び値は470%から180%に減少し、伸びの61.7%損失であつた。本実施例は、本発明の硬化組成物(I)の265°Cでの改良された戻り抵抗性を示す。

実施例2

100部の式(IV)のランダムシロキサン(ただし R' は CH_3 であり、 R は $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ であり、 R_1 は $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ であり、そして $p = q = 21$

26

である)、10部のトリメチルシロキサン-処理燐状シリカ及び2部のカーボンブラックより成る均一な組成物を調製し、そして2等分に分割した。一つの部分を、0.5部のメチルブチノール、0.5重量%白金を含有する1部の白金含有触媒及び2.68部の参考例2のフルオロカーボンシロキサンと完全に混合した。得られる硬化可能組成物(III)中の硅素結合水素原子対硅素結合ビニル基の比は、約2であつた。もう一つの部分を、0.5部のメチルブチノール、0.5重量%の白金を含有する1部の白金含有触媒及び2.82部の公知の $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO})_m\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}]$ (ただし m は約4の平均値を有する) と完全に混合した。得られる硬化性組成物(IV)は、2の硅素結合水素原子対硅素結合ビニル基の比を有した。硬化性組成物(III)を165℃で30分間27.6 MPa (4000 psi) 圧力下でプレス硬化した。硬化性組成物(IV)を160℃で20分間同じ圧力下でプレス硬化した。

試験片を硬化組成物から調製しそして実施例1

27

た。実施例2に記載した如くして試験片を調製しそして試験した。結果は第I表に示す。

実施例4

二包装型の硬化性組成物を調製した。2本ロールゴム配合ミル上で調製した第一の包装は、100部の式(V)の交互シロキサン(ただし R' は CH_3- であり、 R は $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ であり、 R_f は $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ であり、 a は1の値を有しそして u は約1.2の平均値を有する)、25部のトリメチルシロキサン-処理燐状シリカ、1.25部のカーボンブラック、1.25部の ZnO 及び0.31部の白金含有触媒より成るものであつた。同様に二本ロールゴム配合ミル上で調製した第2の包装は、8.3部の上記シロキサン(V)、0.44部の TiO_2 、実施例2のフルオロカーボンシロキサン2.28部と実施例3のフルオロカーボンシロキサン1.71部とより成る硬化剤、及び0.02部のメチルブチノールから成るものであつた。

この二つの包装を混合し、そして得られる硬化性組成物を綿棒に注入しそして150℃で1時間

に於ける如くして試験した。試験条件及び結果を第I表に示す。

実施例3

100部の式(V)の交互シロキサン(ただし R' は CH_3- であり、 R は $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ であり、 R_f は $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ であり、 a は1の値を有しそして u は約1.5の平均値を有する)、10部のトリメチルシロキサン-処理燐状シリカ、2部のカーボンブラック、0.1部のメチルブチノール及び0.5部の白金含有触媒より成る均一な組成物を調製しそして2等分に分割した。一つの部分を、追加の0.1部のメチルブチノール、追加の0.2部の白金含有触媒及び2.60部の(III)の硬化剤と完全に混合し、硬化性組成物(V)を製造した。均一組成物のもう一つの部分を2.73部の(IV)の硬化剤と混合し、硬化性組成物(VI)を製造した。

硬化性組成物(V)を165℃で25分間27.5 MPa 圧力下にプレス硬化した。硬化性組成物(VI)を175℃で25分間27.6 MPa 圧力下にプレス硬化し、そして次に155℃で16時間後硬化し

28

大気圧下に硬化した。この硬化可能組成物は、0.78の硅素結合水素対硅素結合ビニル基の比、硬化剤の分子当り平均3.5の硅素結合水素原子及び約1.5%白金を有した。試験片を硬化組成物から調製しそして物性を測定した。他の試験片を5 psi (34.5 kPa) でそして260℃でJP-7燃料蒸気に10日間曝露しそしてそれらの物性を測定した。本実施例の硬化組成物についての物性は以下の如くであつた。即ち各物性の最初の数字は硬化組成物についてのものであり、そして第二の数字はJP-7燃料蒸気に処された後の硬化組成物についてのものであり、以下の如く示される。即ち抗張力(2.25 MPa / 1.07 MPa)、伸び(443% / 140%)、引裂強度(8.06 kN/m / 8.76 kN/m)、デューロメーター(12 / 35)。

本実施例は、高温で炭化水素燃料の存在下で本発明の組成物のエラストマー材料としての有用性を示す。

第 I 表

処理後の物性

組 成 物	初 期 試 料		250℃で 24時間後		275℃で 24時間後		250℃で 140時間後	
	T(MPa)	E(%)	T(MPa)	E(%)	T(MPa)	E(%)	T(MPa)	E(%)
(Ⅲ)	1.90	360	1.97	150	0.63	140	0.70	20
(Ⅳ)*	2.99	236	3.52	267	2.00	330	0	0
(Ⅴ)	2.35	100	1.88	78	1.32	83	—	—
(Ⅵ)*	1.50	103	1.15	82	1.40	128	1.55	140

* 参考のため